

* L6 ANSWER 2 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 127:285953 HCA

TI Waterless lithographic printing plate precursor having increased elasticity

IN Suezawa, Mitsuru; Kokuni, Masahiro; Ikeda, Norimasa

PA Toray Industries, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 17 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 09230585	A2	19970905	JP 1996-5912	19960117
PRAI	JP 1995-15190		19950201		
	JP 1995-335107		19951222		

AB The plate precursor comprises at least a photodimerization-type presensitized layer and a silicone rubber layer on a substrate, wherein the photodimerization-type layer has the following stretch properties after the exposure: (1) the initial modulus of elasticity 5-75 kgf/mm²; and preferably (2) the breakage elongation .gtoreq. 10 %. The plate precursor provided excellent image reprodn. and printability because of the increased elasticity.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230585

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 4		G 0 3 F 7/00	5 0 4
7/027	5 0 4		7/027	5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平8-5912	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月17日	(72) 発明者	末沢 満 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-15190	(72) 発明者	小國 昌宏 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平7(1995)2月1日	(72) 発明者	池田 憲正 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-335107		
(32) 優先日	平7(1995)12月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 水なし平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】 光二量化型感光層を有する水なし平版印刷版原版において、露光後の該光二量化型感光層を柔軟化することにより、画像再現性に優れ、高い耐刷性を有する印刷版を得る。

【解決手段】 基板上に少なくとも光二量化型感光層、シリコーンゴム層をこの順に積層してなる水なし平版印刷版原版において、該光二量化型感光層の露光後の引張特性が

(1) 初期弾性率 : 5~75kgf/mm²、好ましくは

(2) 破断伸度 : 10%以上

の物性を有することを特徴とする水なし平版印刷版原版である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に少なくとも光二量化型感光層及びシリコーンゴム層をこの順に積層してなる水なし平版印刷版原版において、該光二量化型感光層の露光後の引張特性が

(1)初期弾性率 : 5~75kgf/mm²

の物性を有することを特徴とする水なし平版印刷版原版。

【請求項2】該光二量化型感光層の露光後の引張特性が

(2)破断伸度 : 10%以上

の物性を有することを特徴とする請求項1記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項3】該光二量化型感光層が分子内に1個以上の水酸基および1個以上の光二量化可能構造を有する化合物を含有することを特徴とする請求項1または2記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項4】該光二量化型感光層がバイндаポリマを含有し、その割合が0.1~60wt%であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項5】バイндаポリマのガラス転移点(T_g)が0℃以下であることを特徴とする請求項4記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項6】該シリコーンゴム層が縮合反応架橋性シリコーンゴム層であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項7】該シリコーンゴム層が付加反応性シリコーンゴム層であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の水なし平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水なし平版印刷版原版に関するものであり、さらに詳しくは耐刷性に優れた水なし平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、シリコーンゴム層をインキ反発層として使用し、湿し水を用いずに平版印刷を行うための印刷版が種々提案されている。

【0003】例えば、ポジ型感光性平版印刷版としては、特公昭54-26923号公報、特公昭56-23150号公報などにおいて、基板上に光重合性感光層とシリコーンゴム層とが積層された水なし平版印刷版、また特公平3-56622号公報、特開昭61-153655号公報などにおいて、基板上に光架橋性感光層とシリコーンゴム層とが積層された水なし平版印刷版などが提案されている。

【0004】また、ネガ型感光性平版印刷版としては特公昭61-616号公報や特公昭61-54218号公報などにおいて、支持体上にオルトキノンジアド化合物を含む感光層とその上に接着層を介してシリコーンゴ

ム層を設けた水なし平版印刷版が、特公昭61-54222号公報などにおいて、光剥離性感光層上にシリコーンゴム層を設けた水なし平版印刷版などが提案されており、実用上優れた性能を有するものとして知られている。

【0005】しかしながら、これらの水なし平版印刷版は、感光層が比較的硬くて脆いため、特にオフセット輪転印刷機など高速度回転で印刷する場合、版面に加わる応力により、非画線部のシリコーンゴム層下の感光層に損傷が起こり、これがシリコーンゴム層にまで拡大し、印刷物に汚れが発生するなどの問題が生じる。結果として、版の耐刷性不足という問題点があった。

【0006】これらの耐刷性を改良することを目的として、様々な検討がなされてきた。特開平5-53306号公報、特開平5-53307号公報などにおいては、基板と感光層の間に天然タンパクとウレタンエラストマ、あるいはポリウレタンとシランカップリング剤を含有する柔軟なプライマ層を設けた水なし平版印刷版が提案されているが、いずれの場合も実用上十分な耐刷性が得られないだけでなく、感光層の物性をカバーするだけの十分なプライマ層膜厚が必要とされるため、プライマ層のキュア不足に起因するシリコーンゴム層剥がれや感光層剥がれ、さらにひどい場合にはプライマ層自体が基板から剥がれるといった問題があった。

【0007】シリコーンゴム層を厚くするという手法も試みられてきたが、それに伴う現像性の低下、さらにはインキマイレージの低下が問題となる。

【0008】特開平1-154158号公報、特開平1-154159号公報などにおいては、シリコーンゴム層を厚膜化し、それに伴うインキマイレージの低下をインキ着肉性物質の埋め込みなどによるセル深度の調整でカバーしようとするものであるが、現像性の低下が発生し、またインキ着肉性物質の埋め込みなどという新たな行程が加わったことにより実用上扱いにくいという問題点があった。

【0009】特開平1-161242号公報においては、インキ着肉層(感光層)を最上層に有する版を画像露光し現像した後、インキ反発層(シリコーンゴム層)を塗布し、その後さらに現像することで得られる厚膜のシリコーンゴム層を有する水なし平版印刷版が提案されている。しかしながら、この手法で得られた版は画線部のインキ着肉性が悪いという問題があるばかりでなく、感光層現像後のシリコーンゴム層塗布、一枚の版につき2回の現像と作業行程が多くなり実用的でない。シリコーンゴム層の物性を向上させる検討もなされている。フィラーの添加やポリジメチルシロキサンの高分子量化、また、特開平2-32349号公報においては、インキ反発性物質の硬化物をふくむ微多孔質層を有する水なし平版印刷版、特開平2-8847号公報においてはポリオルガノシロキサンを枝にもつグラフトポリマをシリコ

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に少なくとも光二量型感光層及びシリコンゴム層をこの順に積層してなる水なし平版印刷版原板において、該光二量型感光層の露光後の引張特性が

(1) 初期弾性率 : 5~75kgf/mm²

の物性を有することを特徴とする水なし平版印刷版原板。

【請求項2】該光二量型感光層の露光後の引張特性が
(2) 破断伸度 : 10%以上

の物性を有することを特徴とする請求項1記載の水なし平版印刷版原板。

【請求項3】該光二量型感光層が分子内に1個以上の水酸基および1個以上の光二量可能構造を有する化合物を含有することを特徴とする請求項1または2記載の水なし平版印刷版原板。

【請求項4】該光二量型感光層がバイндаポリマを含有し、その割合が0.1~60wt%であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の水なし平版印刷版原板。

【請求項5】バイндаポリマのガラス転移点(T_g)が0℃以下であることを特徴とする請求項4記載の水なし平版印刷版原板。

【請求項6】該シリコンゴム層が縮合反応架橋性シリコンゴム層であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の水なし平版印刷版原板。

【請求項7】該シリコンゴム層が付加反応性シリコンゴム層であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の水なし平版印刷版原板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水なし平版印刷版原板に関するものであり、さらに詳しくは耐刷性に優れた水なし平版印刷版原板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、シリコンゴム層をインキ反発層として使用し、湿し水を用いずに平版印刷を行うための印刷版が種々提案されている。

【0003】例えば、ポジ型感光性平版印刷版としては、特公昭54-26923号公報、特公昭56-23150号公報などにおいて、基板上に光重合性感光層とシリコンゴム層とが積層された水なし平版印刷版、また特公平3-56622号公報、特開昭61-153655号公報などにおいて、基板上に光架橋性感光層とシリコンゴム層とが積層された水なし平版印刷版などが提案されている。

【0004】また、ネガ型感光性平版印刷版としては特公昭61-616号公報や特公昭61-54218号公報などにおいて、支持体上にオルトキノンジアジド化合物を含む感光層とその上に接着層を介してシリコンゴ

ム層を設けた水なし平版印刷版が、特公昭61-54222号公報などにおいて、光剥離性感光層上にシリコンゴム層を設けた水なし平版印刷版などが提案されており、実用上優れた性能を有するものとして知られている。

【0005】しかしながら、これらの水なし平版印刷版は、感光層が比較的硬くて脆いため、特にオフセット輪転印刷機など高速度回転で印刷する場合、版面に加わる応力により、非画線部のシリコンゴム層下の感光層に損傷が起り、これがシリコンゴム層にまで拡大し、印刷物に汚れが発生するなどの問題が生じる。結果として、版の耐刷性不足という問題点があった。

【0006】これらの耐刷性を改良することを目的として、様々な検討がなされてきた。特開平5-53306号公報、特開平5-53307号公報などにおいては、基板と感光層の間に天然タンパクとウレタンエラストマ、あるいはポリウレタンとシランカップリング剤を含有する柔軟なプライマ層を設けた水なし平版印刷版が提案されているが、いずれの場合も実用上十分な耐刷性が得られないだけでなく、感光層の物性をカバーするだけの十分なプライマ層膜厚が必要とされるため、プライマ層のキュア不足に起因するシリコンゴム層剥がれや感光層剥がれ、さらにひどい場合にはプライマ層自体が基板から剥がれるといった問題があった。

【0007】シリコンゴム層を厚くするという手法も試みられてきたが、それに伴う現像性の低下、さらにはインキマイレージの低下が問題となる。

【0008】特開平1-154158号公報、特開平1-154159号公報などにおいては、シリコンゴム層を厚膜化し、それに伴うインキマイレージの低下をインキ着肉性物質の埋め込みなどによるセル深度の調整でカバーしようとするものであるが、現像性の低下が発生し、またインキ着肉性物質の埋め込みなどという新たな行程が加わったことにより実用上扱いにくいという問題点があった。

【0009】特開平1-161242号公報においては、インキ着肉層(感光層)を最上層に有する版を画像露光し現像した後、インキ反発層(シリコンゴム層)を塗布し、その後さらに現像することで得られる厚膜のシリコンゴム層を有する水なし平版印刷版が提案されている。しかしながら、この手法で得られた版は画線部のインキ着肉性が悪いという問題があるばかりでなく、感光層現像後のシリコンゴム層塗布、一枚の版につき2回の現像と作業行程が多くなり実用的でない。シリコンゴム層の物性を向上させる検討もなされている。フィラーの添加やポリジメチルシロキサンの高分子量化、また、特開平2-32349号公報においては、インキ反発性物質の硬化物をふくむ微多孔質層を有する水なし平版印刷版、特開平2-8847号公報においてはポリオルガノシロキサンを枝にもつグラフトポリマをシリコ

ーンゴム層に含有する水なし平版印刷版が提案されている。しかしながら、これらはいずれも耐傷性の向上こそなされているが、耐刷性の向上は不十分であった。さらに、シリコンゴム層が本来備えていなければならないインキ反発性を低下させるという問題があった。

【0010】特開昭63-213848号公報においては、感光層にアクリル酸誘導体共重合体を含有させたものが記載されているが、アクリル酸誘導体共重合体を感光層中に50重量%以上含有させると画像再現性やシリコンゴム層との接着性を損なうという問題があり、また50重量%以下では耐刷性が不十分となるという問題がある。

【0011】また、特開平3-20741号公報においては、感光層にカルボン酸ビニルエステル重合単位を有する高分子化合物を含有させたもの、特開平3-68946号公報においては、感光層にヒドロキシフェニルメタクリルアミド誘導体共重合体を含有させたものが提案され、水系現像液で現像可能で耐刷性を改良する試みが開示されている。しかしながら、これらの版はプレートクリーナー等の版洗浄溶剤やUVインキ等に対する感光層の耐溶剤性が不十分であるため、画線部が印刷中に破壊されるだけでなく、非画線部の感光層が溶剤に侵されることによる耐刷性低下の問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはこれらの従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、感光層の引張特性を初期弾性率で、好ましくは破断伸度でも規定し柔軟化することによって、版の現像性、画像再現性、印刷特性、耐溶剤性を低下させることなく、大幅に耐刷性の改善された水なし平版印刷版原版を提供することを見出し本発明に到達した。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の構成は以下の構成をとる。

【0014】基板上に少なくとも光二量化型感光層及びシリコンゴム層をこの順に積層してなる水なし平版印刷版において、該光二量化型感光層の露光後の引張特性が

(1) 初期弾性率 : 5~75kgf/mm²

の物性を有することを特徴とする水なし平版印刷版原版。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の構成について説明する。

【0016】本発明に用いられるシリコンゴム層について説明する。

【0017】シリコンゴム層は、ポリオルガノシロキサンに、必要に応じて架橋剤および触媒を添加したシリコンゴム組成物を適当な溶媒で希釈したものを、該感光層上に塗布し、加熱乾燥して硬化させることによって

形成される。

【0018】本発明において好ましく用いられるシリコンゴム組成物としては、湿熱硬化型の縮合反応架橋性のシリコンゴム組成物が好ましく用いられる。

【0019】湿熱硬化型の縮合反応架橋性のシリコンゴム組成物について説明する。

【0020】ここで用いられるポリオルガノシロキサンは、下記の一般式(1)で示される線状ポリオルガノシロキサンを意味する。また、本発明に言うシリコンゴム組成物とは、該ポリオルガノシロキサンを適当な溶媒に溶かして溶液としたのち、架橋剤や触媒などとともに混合した未硬化(未ゴム化)の溶液組成物を意味し、一方、シリコンゴムとは該シリコンゴム組成物を適当な硬化条件の下で架橋反応させ、ゴム化した硬化生成物を意味する。

【0021】

【化1】



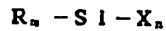
(ここで、nは1以上の整数、R₁、R₂、は炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基、アミノアルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、炭素数2~10のカルボキシアルキル基、シアノアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基、アリロキシ基、アラルキル基、または水素原子、水酸基の内から選ばれる基であり、同一であっても異なってもよい。また、鎖末端もしくは側鎖のかたちで分子鎖中に少なくとも一つ以上の水酸基を有する。)

本発明に好ましく用いられる縮合反応架橋性シリコンゴム組成物としては、上記の一般式(1)で示される線状ポリオルガノシロキサンの有機溶剤溶液に、架橋剤および必要に応じて触媒が添加された、いわゆる室温(低温)湿気硬化型の形態をとる。該シリコンゴム組成物を構成する上で用いられる架橋剤としては、下記の一般式(2)で示されるような、アセトキシシラン、ケトオキシシラン、アルコキシシラン、アミノシラン、アミドシランなどが好ましく用いられ、通常、分子鎖中に少なくとも一つ以上の水酸基を有する線状ポリオルガノシロキサンと反応して、それぞれ脱酢酸、脱オキシシム、脱アルコール、脱アミン、脱アミドなどの形式で縮合反応で架橋する架橋剤が、単一または混合された形、もしくは縮合体の形で用いられる。

【0022】特に本発明においては、アセトキシシラン、ケトオキシシラン、アルコキシシランなどが好ましく用いられる。

【0023】

【化2】



(ただし、 m, n は $m \geq 0, n \geq 1$ で $m+n=4$ を満足する整数を意味する。 R は置換もしくは非置換の炭素数1~20のアルキル基、アミノアルキル基、アミノアルキレンアミノアルキル基、アミノアルキレンアミノメチルフェネチル基、置換もしくは非置換の炭素数6~20のアリール基を示し、 X は $-OR_1$ 、 $-OCOR_2$ 、 $-O-N=CR_3-R_4$ 、 $-O-C=CR_5-H$ である。 $R_1 \sim R_5$ は炭素数1~4の置換もしくは非置換のアルキル基を意味する)

架橋剤の単体もしくはその縮合物の具体例としては、次のようなものがある。テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-(\beta$ アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-(\beta$ アミノエチル)

- | | |
|----------------------------|-------------|
| (1) 一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサン | 100重量部 |
| (2) 一般式(2)で表される縮合反応架橋剤 | 3~20重量部 |
| (3) 縮合触媒 | 0.01~20重量部 |
| (4) 溶剤 | 100~4000重量部 |

また本発明の効果を有効に発現する上で、架橋剤および触媒を下記組成範囲とする縮合反応架橋性のシリコーン

- | | |
|----------------------------|--------------|
| (1) 一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサン | 100重量部 |
| (2) 一般式(2)で表される縮合反応架橋剤 | 3~18重量部 |
| (3) 縮合触媒 | 0.01~0.05重量部 |
| (4) 溶剤 | 100~4000重量部 |

本発明においては、上記に示した縮合反応架橋性のシリコーンゴム組成物反応させて形成した縮合反応架橋性シリコーンゴム層のみでなく、付加反応性シリコーンゴム層を用いることもできる。このような付加反応性シリコ

- | | |
|---|-------------|
| (1) ポリオルガノシロキサンでエチレン性不飽和二重結合を少なくとも2個以上有するもの | 100重量部 |
| (2) 分子内に少なくとも2個以上のSiH基を有する化合物 | 1~50重量部 |
| (3) 付加反応触媒 | 0.01~10重量部 |
| (4) 溶剤 | 100~4000重量部 |

ポリオルガノシロキサンでエチレン性不飽和二重結合を少なくとも2個以上有するものとしては、エチレン性不飽和結合は末端あるいは中間の有機基のどちらに存在してもよく、両方に存在してもよい。両末端にエチレン性不飽和結合を有する場合には、一般式(I)で表される構造のものが好んで用いられる。

【0029】分子内に少なくともSiH基を2個以上有する化合物としては、エチレン性不飽和結合と反応するものであれば特に限定されないが、シリコーンゴム層の役目であるインキ反発性を十分に引き出すためには適当な分子量のシロキサン構造のものが好ましい。

(2)

γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 $N-(\beta$ アミノエチル)アミノメチルフェネチルトリメトキシシラン、 $N-(\beta$ アミノエチル)アミノメチルフェネチルトリエトキシシラン、トリス(メチルエチルケトオキシム)メチルシラン、トリス(メチルエチルケトオキシム)エチルシラン、トリス(メチルエチルケトオキシム)ビニルシラン、テトラキス(メチルエチルケトオキシム)シランなどが挙げられる。

【0024】また、触媒としてはジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクトエートなどの有機錫化合物が好ましく用いられる。

【0025】本発明に好ましく用いられる縮合反応架橋性のシリコーンゴム組成物の一般的な形態としては次のようなものがある。

【0026】

100重量部
3~20重量部
0.01~20重量部
100~4000重量部

また本発明の効果を有効に発現する上で、架橋剤および触媒を下記組成範囲とする縮合反応架橋性のシリコーン

【0027】

- | | |
|----------------------------|--------------|
| (1) 一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサン | 100重量部 |
| (2) 一般式(2)で表される縮合反応架橋剤 | 3~18重量部 |
| (3) 縮合触媒 | 0.01~0.05重量部 |
| (4) 溶剤 | 100~4000重量部 |

ンゴム層を形成するためには、例えば次のようなシリコーンゴム組成物を用いることができる。

【0028】

- | | |
|---|-------------|
| (1) ポリオルガノシロキサンでエチレン性不飽和二重結合を少なくとも2個以上有するもの | 100重量部 |
| (2) 分子内に少なくとも2個以上のSiH基を有する化合物 | 1~50重量部 |
| (3) 付加反応触媒 | 0.01~10重量部 |
| (4) 溶剤 | 100~4000重量部 |

【0030】また、付加反応触媒としては、主として白金触媒、とりわけ白金錯体触媒有機や白金触媒などが好んで用いられる。

【0031】また、本発明のこれらのシリコーンゴム組成物には、該シリコーンゴム組成物によって形成されたシリコーンゴム層を適度に補強する目的で、公知のフィラーや無機粒子、ケイ酸ゾルなどを添加したり、架橋性官能基を有さない公知の変性シリコーンオイルを少量添加することも可能である。

【0032】これらのシリコーンゴム組成物を希釈、溶解する溶媒としては、パラフィン系炭化水素、イソパラ

フィン系炭化水素、シクロパラフィン系炭化水素および芳香族炭化水素が単一または混合された形で用いられる。これらの炭化水素系溶媒の代表的なものとしては、石油の分留品およびその改質品などがある。

【0033】本発明のシリコンゴム層の膜厚は耐刷性およびインキ反撥性を保ち、かつ良好な画像再現性を維持する点から、乾燥重量で、0.5～10g/m²の範囲が好ましく、1～3g/m²の範囲がさらに好ましい。

【0034】次に本発明に用いられる光二量化型感光層について説明する。

【0035】本発明の特徴は、該光二量化型感光層の露光後の引張特性が、

(1) 初期弾性率 : 5～75kgf/mm²

の物性を有し、好ましくは

(2) 破断伸度 : 10%以上

の物性を有し、適度な柔軟性を示すことにある。

【0036】本発明の感光層の露光後の引張特性の初期弾性率が5kgf/mm²以上75kgf/mm²以下、好ましくは5kgf/mm²以上45kgf/mm²以下、さらに好ましくは5kgf/mm²以上20kgf/mm²以下にすることが耐刷性向上の点で重要である。

【0037】上記の初期弾性率が5kgf/mm²未満の場合は感光層がベタつき印刷時にヒッキーの原因になる。

【0038】さらに、露光後の感光層の引張特性の破断伸度を好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上に設計することが耐刷性向上の点で重要である。破断伸度が10%未満の場合は感光層が脆くなり、オフセット輪転印刷を行った場合に感光層が破壊され高い耐刷性が得られない。

【0039】初期弾性率が75kgf/mm²より大きく、破

(1) 同一分子内に1個以上の水酸基および1個以上の光二量化可能構造を有するモノマ、オリゴマ、ないしはポリマ

1.0～100重量%

(2) 必要に応じて水酸基を有しない光二量化可能のモノマ、オリゴマ、ないしはポリマ

1.0～90重量%

(3) 必要に応じて充填剤としてバインダポリマ

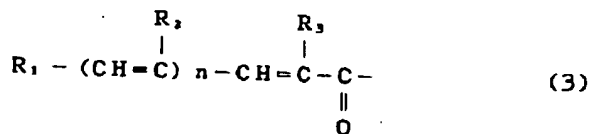
0.1～60重量%

(4) 必要に応じて光増感剤

0.1～20重量%

ここで同一分子内に1個以上の水酸基および1個以上の光二量化可能構造を有する化合物は光二量化型感光層成分として作用する成分であり、水酸基は光二量化可能基と共存して、活性光線照射により、上層のシリコンゴム層との接着効果に寄与するものである。

【0044】かかる光二量化可能構造としては、例えば



(R₁ はアリール基、複素環基を示し、これらは炭素数

断伸度10%未満の場合は、例えば特公昭61-54222号公報の実施例1に記載の感光層の引張り初期弾性率は56kgf/mm²、破断伸度5%で硬い感光層であるため、オフセット輪転印刷を行った場合に感光層とシリコンゴム層との間で繰り返し応力がかかり、感光層自体の破壊およびそれに引き続くシリコンゴム層との接着界面での破壊が起こり高い耐刷性が得られない。

【0040】本発明における初期弾性率および破断伸度は、JIS K6301に準じて測定された物性値を意味する。

【0041】[試験片作製方法] すなわち、未露光の水なし平版印刷版原版を可溶性溶剤に浸漬し、シリコンゴム層及び感光層を基板から脱落溶解させる。得られた溶液を濾過し、可溶性溶剤に不溶のシリコンゴム層を分離する。さらに該液を固形分30%に減圧濃縮し、感光液とする。該感光液をガラス板に塗布し、乾燥した後ガラス板よりシーとを剥がし、得られた約0.3～0.1mmの厚さのシートから4号ダンベルでテストピースを作製し、3kWの超高圧水銀灯（オーク製作所製）を用いて、12mw/cm²（UV365照度計：オーク製作所製）の照度で試験片両面を5分間づつ露光し試験片とした。

【0042】[測定方法] 「テンシロンRTM-100」（オリエンテック（株）製）を用い、引張速度200mm/分で、試験繰返し数4回でJIS K6301に準じて行なった。本発明に用いられる光二量化型感光層とは、分子内に光二量化可能構造を有し、光照射により二量化する化合物を含有する感光層をいう。例えば以下に示すような組成を有するものが挙げられる。

【0043】

化合物中あるいは化合物末端ないしは側鎖に下記一般式(3)～(10)で示される構造を有するものを挙げる事ができる。

【0045】

【化3】

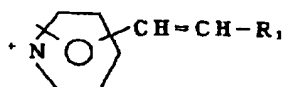
1～10のアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アル

コキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルカノイル基、シアノ基、アジド基を含有しても良い。R₂ は水素または炭素数1~10のアルキル基を示し、R₃ は水素または炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アル

カノイル基、シアノ基を示す。nは0~5の整数を示す。

【0046】

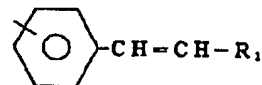
【化4】



(4)

(R₁ は (3) と同様である。)

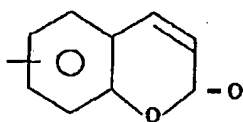
【化5】



(5)

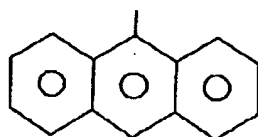
(R₁ は (3) と同様である。)

【化6】



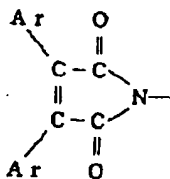
(6)

【化7】



(7)

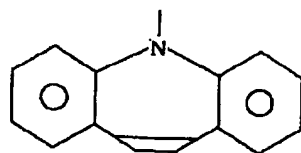
【化8】



(8)

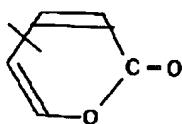
(Arはアリール基を示す。R₄ は水素、ハロゲン、炭素数1~10のアルキル基、シアノ基を示す。)

【化9】



(9)

【化10】



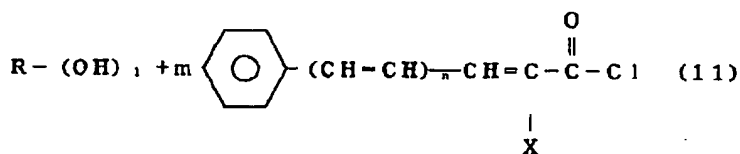
(10)

かかる構造を有する化合物として、たとえばケイ皮酸エステル、β-フリルアクリル酸エステル、α-シアノケイ皮酸エステル、p-アジドケイ皮酸エステル、β-スチリルアクリル酸エステル、α-シアノ-β-スチリルアクリル酸エステル、p-フェニレンジアクリル酸エス

テル、p-(2-ベンゾイルビニル)-ケイ皮酸エステル、β-ナフチルアクリル酸エステル、シンナミリデンビルビン酸エステル、α-メチル-β-スチリルアクリル酸エステル、α-フェニル-β-スチリルアクリル酸エステル、α-シアノ-β-フリルアクリル酸エス

ル、p-ジメチルアミノケイ皮酸エステル、さらには上記のエステルに対応するアミド、カルコン、ベンジリデンアセトン、スチルバゾール、スチルベン、 α -フェニルマレイミド、クマリン、ピロン、アントラセン、ジベンズアゼピン、あるいはこれらの誘導体があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0047】同一分子内に1個以上の水酸基及び1個以



(nは0～5の整数であり、XはHまたはCNである。Rは多価アルコール残基であり $1 \geq m+1$ である。) 多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ビスフェノールAとエピクロロヒドリン縮合フェノキシ樹脂等であり、酸クロライドとしては、ケイ皮酸クロライド、 α -シアノ- β -ケイ皮酸クロライド、 β -スチリルアクリル酸クロライド、 α -シアノ- β -スチリルアクリル酸クロライド等が使用できるが、これらに限定されるものではなく、あらゆる種類の多価アルコール、光二量化可能基を有する酸クロライドの反応生成物が使用できる。

【0050】(2) エポキシ基を有する化合物と光二量化可能基を有するカルボン酸を反応せしめて得られるエポキシエステル結合-CH(OH)-CH₂OO-C-を有する反応生成物。

【0051】たとえば、エポキシ化合物としては、アルコール、多価アルコールのグリシジルエーテル、モノカルボン酸、多価カルボン酸のグリシジルエステル、グリシジルアミン化合物等が使用でき、たとえばジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)ベンゼン、グリシジル(メタ)アクリレート、グリ

上の光二量化可能構造を有するモノマ、オリゴマ、ポリマとしては次のようなものがある。

【0048】(1) 過剰の多価アルコールと光二量化可能基を有する酸クロライドとの反応生成物。

【0049】たとえば下記一般式(11)

【化11】

シジル(メタ)アクリレート、重合体ないし共重合体、コハク酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル等であり、光二量化可能基を有するカルボン酸としては、ケイ皮酸、 β -スチリルアクリル酸、 α -シアノ- β -スチリルアクリル酸、N-カルボキシエチレン- α -フェニルマレイニイミド、9-カルボキシアントラセン、7-カルボキシクマリン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0052】また、多価エポキシ化合物と光二量化可能基を有するカルボン酸の反応において、反応生成物の官能基数あるいは分子量を上げるために多価カルボン酸を同時に反応させても良い。また光二量化可能基を有するエポキシ化合物とカルボン酸の反応生成物も同様に使用できる。たとえばアクリル酸、メタアクリル酸のポリマとグリシジルシナメートの付加反応生成物等である。

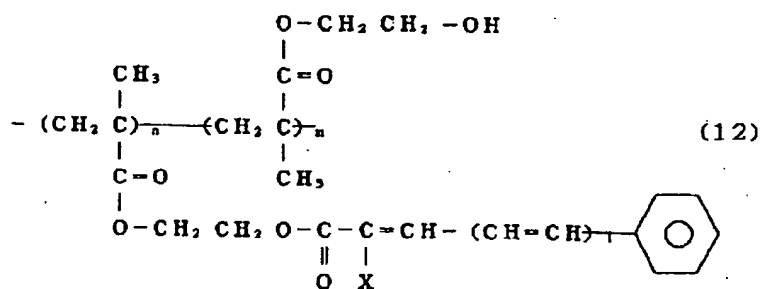
【0053】(3) 水酸基および光二量化可能基を有するアクリルあるいはメタアクリルモノマを合成し、これをラジカル重合して得られるオリゴマあるいはポリマ。

【0054】たとえば、グリシジルメタアクリレートと光二量化可能基を有するカルボン酸との反応により得られるメタアクリルエステルの重合体、あるいは他のアクリルモノマとの共重合体等である。

【0055】(4) 光二量化可能基を有するアクリルあるいはメタアクリルモノマと水酸基を有するアクリルあるいはメタアクリルモノマを共重合させて得られるオリゴマあるいはポリマ。

【0056】たとえば、下記一般式(12)

【化12】



(n, mは1以上の整数、1は0~5の整数であり、Xは水素あるいはシアノ基である。)

(5) 同一分子内に反応性のハロゲンおよび水酸基を有する化合物と光二量化可能基を有するカルボン酸塩との反応生成物。

【0057】たとえば、2-クロロエチル(メタ)アクリレートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの共重合体と(2)で示したカルボン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム各塩との反応性生物等である。

【0058】(6) 過剰の多価アルコールと光二量化可能基を有するアルデヒドを反応せしめて得られるアセタール。

【0059】たとえば、過剰のペンタエリスリトールとテトラアルデヒドを反応性生物等である。

【0060】以上代表的な合成処方を書いたが、これらに限定されるものではなく、従来知られている光二量化型感光性樹脂の合成に関する文献中に示される光二量化可能構造の導入手法は本発明の光接着成分としての同一分子内に水酸基および光二量化可能構造を有する化合物の合成処方に広く応用できる物である。すなわち従来知られている水酸基の導入処方とこれら文献に示される光二量化可能基ないし構造の導入処方を組み合わせて本発明の光接着層成分の合成を行うことができる。光二量化型感光性樹脂の合成に関する文献の要約としては、たとえば、シーエムシー社1979年発行、R&Dレポート、No7、感光性樹脂の合成と応用、p1~93、大1章フォトポリマーの合成、加藤政雄、西久保忠臣著などがある。このように同一分子内に1個以上の水酸基および1個以上の光二量化可能基あるいは光二量化可能構造を有する化合物であるならば本発明の目的に広く利用でき、これらは単独あるいは2種以上の化合物を混合して使用できる。

【0061】また、水酸基を有せずに、光二量化可能基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーを使用することもできる。シリコンゴム層が縮合反応架橋性である場合には水酸基を有しかつ光二量化可能構造を有する化合物と併用することが好ましく、シリコンゴム層が付化反応性である場合には、水酸基を有さずかつ光二量化可能構造を有する化合物を単独で用いてもよいし、水酸基を有しかつ光二量化可能構造を有する化合物を単独でもちいてもよいし、両方を併用して用いてもよい。水酸基を有

しかつ光二量化可能構造を有する化合物と水酸基を有さずかつ光二量化可能構造を有する化合物とを併用することは、特に光接着成分として同一分子内に水酸基および光二量化可能構造を有するモノマーないしオリゴマーも比較的低分子量を使用する場合に適している。ここに併用される光二量化型感光性樹脂は、形態保持性、機械的強度を高め、同時に高感度化に寄与するものである。

【0062】また逆に本発明の光二量化型感光層の柔軟性を高める等の目的で、水酸基を有しない光二量化可能構造を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーの併用も可能である。

【0063】本発明のバインダポリマーについて説明する。

【0064】本発明における形態保持の機能を果たすバインダポリマーとしては、有機溶媒可溶でかつフィルム形成能のあるものであれば基本的には制限を受けないが、該ポリマーのガラス転移温度(T_g)が0℃以下のポリマー、コポリマーを用いることが耐刷性の点から好ましい。

【0065】ガラス転移温度T_g (glass transition temperature) とは、無定型高分子材料の物性がガラス状態からゴム状態に(またはその逆に)変化する転移点(温度)のことをいう。転移点を中心とする比較的狭い温度領域においては、弾性率ばかりでなく、膨張率、熱含量、屈折率、拡散係数、誘電率などの諸性質も大きく変化する。そのため、ガラス転移温度の測定は体積(比容)-温度曲線、熱分析(DSC、DTA等)による熱含量測定、屈折率、こわさのような物質全体としての性質を測定するものと、力学的(動的粘弾性等)および誘電的損失正接、NMRスペクトルのような分子運動を反映する量を測定するものとがある。慣習的にはデイルトメータ(dilatometer)を用いて、試料の体積を温度を上げながら測定し、体積(比容)-温度曲線の勾配が急に変化する点として決定される。

【0066】以下にバインダポリマーとなり得る代表的なポリマー類について具体的に述べるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0067】(1) ビニルポリマー類

以下に示すような単量体およびそれらの誘導体から得られるポリマー、およびコポリマー。

【0068】例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、スチレン、ブタジエン、イソプレン、塩化ビニル、

酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロキシエチル水素フタレート、2-(メタ)アクリロキシエチル水素サクシネート、アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、アクリルニトリル、スチレン、ビニルトルエン、イソブテン、3-メチル-1-ブテン、ブチルビニルエーテル、*N*-ビニルカルバゾール、メチルビニルケトン、ニトロエチレン、 α -シアノアクリル酸メチル、ビニリデンシアニド、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、グリセリンやトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、およびこれらの誘導体を重合、共重合させて得られるポリマ、コポリマをバインダポリマとして使用できる。

【0069】本発明に好ましく用いられるガラス転移温度が0℃以下のビニル系ポリマの具体例としては、次に示すようなポリマが挙げられる

(a) ポリオレフィン類

ポリ(1-ブテン)、ポリ(5-シクロヘキシル-1-ペンテン)、ポリ(1-デセン)、ポリ(1, 1-ジクロロエチレン)、ポリ(1, 1-ジメチルブタン)、ポリ(1, 1-ジメチルプロパン)、ポリ(1-ドデセン)、ポリエチレン、ポリ(1-ヘプテン)、ポリ(1-ヘキセン)、ポリメチレン、ポリ(6-メチル-1-ヘプテン)、ポリ(5-メチル-1-ヘキセン)、ポリ(2-メチルプロペン)、ポリ(1-ノネン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-ペンテン)、ポリ(5-フェニル-1-ペンテン)、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ(1-ブテン)等。

【0070】また、ポリ(ビニルブチルエーテル)、ポリ

リ(ビニルエチルエーテル)、ポリ(ビニルイソブチルエーテル)、ポリ(ビニルメチルエーテル)等。

【0071】(b) ポリスチレン類

ガラス転移温度0℃以下のポリスチレン誘導体としては、ポリ(4-[(2-ブトキシエトキシ)メチル]スチレン)、ポリ(4-デシルスチレン)、ポリ(4-ドデシルスチレン)、ポリ[4-(2-エトキシエトキシメチル)スチレン]、ポリ[4-(1-エチルヘキソキシメチル)スチレン]、ポリ[4-(ヘキソキシメチル)スチレン]、ポリ(4-ヘキシルスチレン)、ポリ(4-ノニルスチレン)、ポリ[4-(オクトキシメチル)スチレン]、ポリ(4-オクチルスチレン)、ポリ(4-テトラデシルスチレン)等が挙げられる。

【0072】(c) アクリル酸エステルポリマおよびメタクリル酸エステルポリマ

ガラス転移温度0℃以下のポリアクリレート類としては、ポリ(ブチルアクリレート)、ポリ(sec-ブチルアクリレート)、ポリ(tert-ブチルアクリレート)、ポリ[2-(2-シアノエチルチオ)エチルアクリレート]、ポリ[3-(2-シアノエチルチオ)プロピルアクリレート]、ポリ[2-(シアノメチルチオ)エチルアクリレート]、ポリ[6-(シアノメチルチオ)ヘキシルアクリレート]、ポリ[2-(3-シアノプロピルチオ)エチルアクリレート]、ポリ(2-エトキシエチルアクリレート)、ポリ(3-エトキシプロピルアクリレート)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリ(2-エチルブチルアクリレート)、ポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)、ポリ(5-エチル-2-ノニルアクリレート)、ポリ(2-エチルチオエチルアクリレート)、ポリ(3-エチルチオプロピルアクリレート)、ポリ(ヘプチルアクリレート)、ポリ(2-ヘプチルアクリレート)、ポリ(ヘキシルアクリレート)、ポリ(イソブチルアクリレート)、ポリ(イソプロピルアクリレート)、ポリ(2-メトキシエチルアクリレート)、ポリ(3-メトキシプロピルアクリレート)、ポリ(2-メチルブチルアクリレート)、ポリ(3-メチルブチルアクリレート)、ポリ(2-メチル-7-エチル-4-ウンデシルアクリレート)、ポリ(2-メチルベンチルアクリレート)、ポリ(4-メチル-2-ベンチルアクリレート)、ポリ(4-メチルチオブチルアクリレート)、ポリ(2-メチルチオエチルアクリレート)、ポリ(3-メチルチオプロピルアクリレート)、ポリ(ノニルアクリレート)、ポリ(オクチルアクリレート)、ポリ(2-オクチルアクリレート)、ポリ(3-ベンチルアクリレート)、ポリ(プロピルアクリレート)、ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート)、ポリ(ヒドロキシプロピルアクリレート)等が代表例として挙げられる。

【0073】ガラス転移温度0℃以下のポリメタクリレート類としては、ポリ(デシルメタクリレート)、ポリ

(ドデシルメタクリレート)、ポリ(2-エチルヘキシルメタクリレート)、ポリ(オクタデシルメタクリレート)、ポリ(オクチルメタクリレート)、ポリ(テトラデシルメタクリレート)、ポリ(n-ヘキシルメタクリレート)、ポリ(ラウリルメタクリレート)等が挙げられる。

【0074】(2) 未加硫ゴム

天然ゴム(NR)やブタジエン、イソプレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルより選ばれた単独重合体又は共重合体であり、例えば、ポリブタジエン(BR)、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン(NR)、ポリイソブチレン、ポリクロロプレン(CR)、ポリネオプレン、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体(ANM)、イソブチレン-イソプレン共重合体(IIR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、カルボキシ変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-イソブチレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体(EPDM)、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体などが挙げられる。

【0075】これらのガラス転移温度0℃以下のゴム類の具体例としては、ポリ(1, 3-ブタジエン)、ポリ(2-クロロ-1, 3-ブタジエン)、ポリ(2-デシル-1, 3-ブタジエン)、ポリ(2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン)、ポリ(2-エチル-1, 3-ブタジエン)、ポリ(2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン)、ポリ(2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン)、ポリ(2-メチル-1, 3-ブタジエン)、クロロスルホン化ポリエチレン等が挙げられる。

【0076】また、これらゴム類の変性物、例えばエポキシ化、塩素化、カルボキシル化等の通常行われる変性を行ったゴム類や、他のポリマ類とのブレンド物もまたバインダポリマとして使用できる。

【0077】(3) ポリオキサイド類(ポリエーテル類)

トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、2, 3-エポキシブタン、3, 4-エポキシブタン、2, 3-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、エポキシシクロヘキサン、エポキシシクロヘプタン、エポキシシクロオクタン、スチレンオキシド、2-フェニル-1, 2-エポキシプロパン、テトラメチルエチレンオキシド、エピクロヒドリン、エビプロモヒドリン、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、1, 4-ジクロロ-2, 3-エポキシブタン、2, 3-エポキシア

ロビオンアルデヒド、2, 3-エポキシ-2-メチルプロピオンアルデヒド、2, 3-エポキシジエチルアセタールなどの開環重合によりポリマ、コポリマもまたバインダポリマとして使用可能である。

【0078】ガラス転移温度0℃以下のポリオキサイド類の具体例としては、ポリアセトアルデヒド、ポリ(ブタジエンオキサイド)、ポリ(1-ブテンオキサイド)、ポリ(ドデセンオキサイド)、ポリ(エチレンオキサイド)、ポリ(イソブテンオキサイド)、ポリホルムアルデヒド、ポリ(プロピレンオキサイド)、ポリ(テトラメチレンオキサイド)、ポリ(トリメチレンオキサイド)等が挙げられる。

(4) ポリエステル類

以下に示すような多価アルコールと多価カルボン酸の重合縮合により得られるポリエステル、多価アルコールと多価カルボン酸無水物の重合により得られるポリエステル、ラク톤の開環重合などにより得られるポリエステル、およびこれら多価アルコール、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、およびラク톤の混合物より得られるポリエステル等もまたバインダポリマとして使用可能である。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、p-キシリレングリコール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールジヒドロキシプロピルエーテル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリット、ソルビトール等。

【0079】多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラブROM無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸などが挙げられる。

【0080】ラク톤としては、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0081】ガラス転移温度0℃以下のポリエステルの具体例としては、ポリ[1, 4-(2-ブテン)セバケート]、ポリ[1, 4-(2-ブチン)セバケート]、ポリ(デカメチレンアジベイト)、ポリ(エチレンアジベイト)、ポリ(オキシジエチレンアジベイト)、ポリ(オキシジエチレンアゼラエイト)、ポリ(オキシジエチレンデカンジエイト)、ポリ(オキシジエチレング

ルタレイト)、ポリ(オキシジエチレンヘプチルマロネイト)、ポリ(オキシジエチレンマロネイト)、ポリ(オキシジエチレンメチルマロネイト)、ポリ(オキシジエチレンノニルマロネイト)、ポリ(オキシジエチレンオクタデカンジエイト)、ポリ(オキシジエチレンオキザレイト)、ポリ(オキシジエチレンペンチルマロネイト)、ポリ(オキシジエチレンビメレイト)、ポリ(オキシジエチレンプロピルマロネイト)、ポリ(オキシジエチレンセバケート)、ポリ(オキシジエチレンスベレイト)、ポリ(オキシジエチレンスクシネイト)、ポリ(ペンタメチレンアジベイト)、ポリ(テトラメチレンアジベイト)、ポリ(テトラメチレンセバケート)、ポリ(トリメチレンアジベイト)等が挙げられる。

【0082】(5) ポリウレタン類

以下に示すポリイソシアネート類と多価アルコールより得られるポリウレタンもまたバインダポリマとして使用できる。多価アルコールとしては上記ポリエステルの項で述べた多価アルコール類および下記の多価アルコール類、これら多価アルコールとポリエステルの項で述べた多価カルボン酸の重縮合で得られる両端が水酸基であるような縮合系ポリエステルポリオール、上記ラクトン類より得られる重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール、プロピレンオキシドやテトラヒドロフランの開環重合やエポキシ樹脂の変性で得られるポリエーテルポリオール、あるいは水酸基を有するアクリル(あるいはメタクリル)単量体とアクリル(あるいはメタクリル)酸エステルとの共重合体であるアクリルポリオール、ポリブタジエンポリオールなどが使用可能である。

【0083】イソシアネート類としては、パラフェニレンジイソシアネート、2, 4-または2, 6-トルイレンジイソシアネート(TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水素化キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート(MXDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDIあるいはHMDI)、リレンジイソシアネート(LDI)(別名2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート)、水素化MDI(H12MDI)(別名4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート))、水素化TDI(HTDI)(別名メチルシクロヘキサン2, 4-(2, 6)ジイソシアネート)、水素化XDI(H6XDI)(別名1, 3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジフェニルエーテルイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ダイマー酸ジイ

ソシアネート(DDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等やポリイソシアネート類の多価アルコールアダクト体、あるいはポリイソシアネート類の重合体等が挙げられる。

【0084】上記ポリエステルの項で述べたもの以外の代表的な多価アルコール類としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、テトラヒドロフラン-エチレンオキサイド共重合体、テトラヒドロフラン-プロピレンオキサイド共重合体等を、また、ポリエステルジオールとしてはポリエチレンアジベイト、ポリプロピレンアジベイト、ポリヘキサメチレンアジベイト、ポリネオペンチルアジベイト、ポリヘキサメチレンネオペンチルアジベイト、ポリエチレンヘキサメチレンアジベイト等を、また、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンアジベイト、ソルビトール、メチルグルコジット、シュクロース等が挙げられる。

【0085】また、種々の含燐ポリオール、ハロゲン含有ポリオールなどもポリオールとして使用できる。

【0086】さらに、分岐したポリウレタン樹脂や水酸基等の種々の官能基を有するポリウレタン樹脂もまたバインダポリマとして利用可能である。

【0087】これらの他、ポリ(テトラメチレンヘキサメチレン-ウレタン)、ポリ(1, 4-(2-ブテン)ヘキサメチレン-ウレタン)、ポリ(1, 4-(2-ブチン)ヘキサメチレン-ウレタン)等も挙げられる。

【0088】(6) ポリアミド類

公知のポリアミド類もまたバインダポリマとして使用することができる。

【0089】基本的な組成としては、次に示すモノマ類のコポリマーである。ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタム、ω-アミノウンデカン酸、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ビス-アミノシクロヘキシルメタン、2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジグリコール類、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸など。

【0090】さらに詳しく説明すると、ポリアミドは一般に水溶性ポリアミドとアルコール可溶性ポリアミドに分類される。水溶性ポリアミドとしては、例えば特開昭48-72250に示されるような3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウムなどを共重合することによって得られるスルホン酸基またはスルホネート基を

含有するポリアミド、特開昭49-43465に示されているような分子中にエーテル結合を持つジカルボン酸、ジアミン、あるいは環状アミドのうちいずれか1種類を共重合して得られるところのエーテル結合を有するポリアミド、特開昭50-7605に示されているようなN, N'-ジ(γ-アミノプロピル)ピペラジン等を共重合して得られる塩基性窒素を含有するポリアミドおよびこれらのポリアミドをアクリル酸等で四級化したポリアミド、特開昭55-74537で提案されている分子量150~1500のポリエーテルセグメントを含有する共重合ポリアミド、およびα-(N, N'-ジアルキルアミノ)-ε-カプロラクタムの開環重合またはα-(N, N'-ジアルキルアミノ)-ε-カプロラクタムとε-カプロラクタムの開環共重合で得られるところのポリアミド等が挙げられる。分子量150~1500のポリエーテルセグメントを含有する共重合ポリアミドとしては、末端にアミノ基を有しポリエーテルセグメント部分の分子量が150~1500であるポリオキシエチレンと脂肪族ジカルボン酸またはジアミンとから成る構成単位を30~70重量%含有するところの共重合ポリアミドが挙げられる。

【0091】またアルコール可溶性ポリアミドとしては、二塩基酸脂肪酸とジアミン、ω-アミノ酸、ラクタムあるいはこれらの誘導体から公知の方法によって合成される線状ポリアミドが挙げられ、ホモポリマだけでなくコポリマ、ブロックポリマ等も使用できる。代表的な例としては、ナイロン3、4、5、6、8、11、12、13、66、610、6/10、13/13、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からのポリアミド、トリメチルヘキサメチレンジアミンあるいはイソホロンジアミンとアジピン酸からのポリアミド、ε-カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン/4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン共重合ポリアミド、ε-カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン/2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレンジアミン共重合ポリアミド、ε-カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン/イソホロンジアミン共重合ポリアミド、あるいはこれらの成分を含むポリアミド、それらのN-メチロール、N-アルコキシメチル誘導体等も使用することができる。

【0092】以上のようなポリアミドを単独または混合してバインダポリマとして用いることができる。

【0093】これらバインダポリマと成りうるポリマは単独、または数種のポリマを混合して用いることが可能である。

【0094】これらバインダポリマの中でも本発明の効果を有効に発現する上ではポリウレタン、ポリエステル、ビニル系ポリマ、ポリブタジエン系の未加硫ゴムが好ましい。

【0095】バインダポリマの好ましい使用量は、感光

層成分に対して0.1~60重量%であり、さらに好ましい使用量は1~50重量%である。

【0096】本発明において使用できる増感剤の代表的な例としては、次のようなものを挙げるができる。

【0097】2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレン、5-ニトロアセナフテン、p-ニトロジフェニル、p-ニトロアニリン、2-ニトロフルオレノン、1-ニトロピレン、N-アセチル-4-ニトロ-ナフチルアミン、N-ベンゾイル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ミヒラーズケトン、N-ブチルアクリドン、5-ベンゾイルアセナフテン、1, 8-フタロイルナフタレン、1, 2-ベンズアンスラセン、9, 10-フェントラキノン、クロルベンズアンスロン、N-フェニルチオアクリドン、1, 2-ベンズアンスラキノン、N-メチル-2-ベンゾインメチレン-β-ナフトチアゾール、2-クロルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、エオシン、エリスチン、ピクラミドなどがあるが、これらに限定されるものではない。これらの増感剤の使用は光二量型感光層に必ずしも不可欠のものではないが、より長波長サイドの光利用効率を高める目的で使用される。

【0098】また本発明の光二量型感光層に形態保持性を与える等の目的で、必要に応じて無機粉末を該光二量型感光層に混合しておくこともできる。無機粉末として有用なものは、代表例として、コロイダルシリカ、炭酸カルシウム、酸化チタンなどを挙げるができる。

【0099】上記の諸成分に加え、必要に応じて有機酸、染料、顔料、光発色剤、触媒、重合禁止剤などの添加剤を加えることは任意である。

【0100】特に有機酸として多価カルボン酸、具体的には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などを添加することは生版の保存安定性向上の点から好ましい。

【0101】また触媒としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクトエートなどに代表される公知の金属触媒なども感光層中に好ましく添加することができる。特にマレイン酸、フマル酸などの有機酸およびジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレートなどの錫触媒を感光層中に存在させることは、感光層とシリコンゴム層との接着性を制御する上で重要である。

【0102】重合禁止剤としては、たとえばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチルクレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミ

ダゾール、フェノチアジン、テンポールなどが有用である。

【0103】本発明で用いられる支持体としては、通常の水なし平版印刷版で用いられるもの、あるいは提案されているものであればいずれでもよい。すなわち通常の平版印刷機にセット出来るたわみ性と印刷時に加わる荷重に耐えるものであれば十分である。

【0104】例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、銅などの金属板、およびクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、及び鉄等がメッキあるいは蒸着された金属板、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリプロピレン等のようなプラスチックフィルムないしはシート、クロロプレンゴム、NBRのようなゴム弾性を有する支持体、あるいはかかるゴム弾性を有する支持体、もしくは紙、樹脂コート紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙等が挙げられる。これらの支持体上にはハレーション防止その他の目的でさらに他の物質をコーティングして支持体として用いることも可能である。これらのうち、好ましいのはアルミニウム板であり、該アルミニウム板は表面を電解エッチング、砂目処理、研磨処理、脱脂処理など行うことは任意である。

【0105】本発明の水なし平版印刷版において、支持体と感光層、感光層とシリコンゴム層との接着は、画像再現性、耐刷力などの基本的な版性能にとって非常に重要であるので、必要に応じて各層間の接着剤層を設けたり、各層に接着性改良成分を添加したりすることが可能である。感光層とシリコンゴム層間の接着のために、層間に公知のシリコンプライマやシランカップリング剤を設けたり、シリコンゴム層あるいは感光層にシリコンプライマやシランカップリング剤を添加すると効果的である。

【0106】また、支持体に感光層を塗布する前に、感光層と支持体との十分な接着性を得るために支持体にプライマ層を設けてもよい。

【0107】プライマ層としては、例えば、特開昭60-22903に提案されている種々の感光性ポリマーを感光層を積層する前に露光して硬化せしめたもの、特開平4-322181に提案されているメタクリル系含リンモノマーを感光層を積層する前に露光して硬化せしめたもの、特開平2-7049に提案されているメタクリル系エポキシ化合物を感光層を積層する前に露光して硬化せしめたもの、特開昭62-50760に提案されているエポキシ樹脂を熱硬化せしめたもの、特開昭63-133151に提案されているゼラチンを硬膜せしめたもの、特開平1-282270や特開平2-21072に提案されているウレタン樹脂を用いたものなどを挙げることができる。この他にもカゼインを硬膜させたものも有効である。

【0108】さらにプライマ層を柔軟化させる目的で、前記プライマ層にガラス転移温度が室温以下であ

るポリウレタン、ポリアミド、スチレン/ブタジエンゴム、カルボキシ変性スチレン/ブタジエンゴム、アクリロニトリル/ブタジエンゴム、カルボキシ変性アクリロニトリル/ブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、アクリレートゴム、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、などのポリマーを添加することも好ましい。

【0109】その添加割合は任意であり、フィルム層を形成できる範囲出有れば、添加剤だけでプライマ層形成してもよい。また、これらのプライマ層には前記の目的に沿って、染料、pH指示薬、露光焼出し剤、フォトリソ化合物、光重合開始剤、接着助剤（例えば、重合性モノマー、ジアゾ樹脂、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコニアカップリング剤、ボロンカップリング剤など）、基板からのハレーションを防止するためや検版性の向上を目的に、酸化チタンや炭酸カルシウム、酸化亜鉛のような白色顔料や黄色顔料やシリカ粒子などの添加剤を含有させることができる。

【0110】さらに、塗工性を改良する目的で、界面活性剤等を添加することも任意である。

【0111】上記のプライマ層を形成するための組成物は、DMF、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン等の適当な有機溶媒に溶解させることによって組成物溶液として調製される。該組成物溶液を基板上に均一に塗布し必要な温度で必要な時間加熱することによりプライマ層が形成される。

【0112】プライマ層の厚さは0.2~50g/m²、好ましくは0.5~10g/m²であり、1~5g/m²の範囲がさらに好ましい。薄すぎると基板表面の形態欠陥および化学的悪影響の遮断効果が劣り、一方厚すぎると乾燥工程で経済的に不利になるので上記の範囲が好ましい。

【0113】以上に説明された構成の水なし平版印刷版のシリコンゴム層の表面には、該シリコンゴム層を保護する目的で適当な保護層をコーティングにより該シリコンゴム層上に形成したり、保護フィルムをラミネートすることも可能である。また、該保護層中には感光層を露光（露光光源以外の光で、本来非照射部分に光が照射されることを意味する）から保護する目的で、光退色性物質を含有せしめることもできる。

【0114】保護フィルムの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、セロファンなどが挙げられる。また、これらの保護フィルムは画像露光時の焼付けにおける真空密着性を改良するために、凹凸加工を施したり、表面をマット処理したり、シリカ粒子などを含むプラスチック層を上記保護フィルムの表面に塗布積層することも好ましく行なわれる。

【0115】次に本発明における水なし平版印刷版の製造方法について説明する。基板上にリバースロールコーター、エアナイフコーター、メーヤーバーコーターなどの通常のコーター、あるいはホエラーのような回転塗布装置を用い、必要に応じてプライマ層組成物を塗布し100～300℃数分間硬化したのち、感光層組成物塗液を塗布、50～150℃の温度で数分間乾燥および必要に応じて熱キュアし、その上にシリコンガム組成物を塗布し、50～150℃の温度で数分間熱処理してゴム硬化させて形成する。しかるのちに、必要に応じて保護フィルムをラミネートする。

【0116】次に本発明で言う水なし平版印刷版の露光現像工程について説明する。

【0117】本発明で言う水なし平版印刷版は、好ましくはポジティブワーキング用の版材として用いられる。該版材は真空密着されたポジフィルムを通じて、通常の露光光源により画像露光する。この露光工程で用いられる光源としては、例えば高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯などが挙げられる。このような通常の露光を行なったのち版面を下記に説明する現像液を含んだ現像パッドやブラシでこすると、未露光部のシリコンガム層が除去されて感光層が露出し、インキ受容部（画線部）が露出し刷版となる。

【0118】本発明で用いられる現像液としては、公知のものが使用でき、感光層を適当に溶解もしくは膨潤させるものが好ましい。例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、「アイソパー-E, H, G」（ESSO製イソパラフィン系炭化水素の商品名）、ガソリン、灯油など）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン、など）、ハロゲン化炭化水素類（トリクレンなど）などの少なくとも1種類以上の混合溶媒に下記の極性溶媒を少なくとも1種類添加したものが好ましく用いられる。

【0119】アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、アロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、など）

エーテル類（エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、アロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、

テトラヒドロフランなど）

ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなど）

エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど）

カルボン酸（2-エチル酪酸、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、オレイン酸、ラウリル酸など）

また、上記の有機溶剤系現像液組成には水を添加したり、公知の界面活性剤を添加することも自由に行なわれる。また、さらにアルカリ剤、例えば炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウムなどを添加することもできる。

【0120】またこれらの現像液にはクリスタルバイオレット、ビクトリアビュアブルー、アストラゾンレッドなどの公知の塩基性染料、酸性染料、油性染料を添加して現像と同時に画像部の染色化を行なうことができる。

【0121】また、本研究に用いられる水なし平版印刷版を現像する際には、例えば東レ（株）にて市販されているような自動現像機を用い、上記の現像液で版面を前処理した後に水道水などでシャワーしながら回転ブラシで版面を磨ることによって、好適に現像することができる。また、上記の現像液に代えて、温水や水蒸気を版面に噴霧することによっても現像が可能である。

【0122】

【実施例】以下に実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0123】合成例1

ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化学工業（株）製のデナコールEX-941）12.3部、 α -シアノ- β -スチリルアクリル酸20.1部、トリフェニルフォスフィン0.6部をトルエン15部、メチルイソブチルケトン15部の混合液に添加し、80℃で16時間攪拌加熱して化合物（A）を得た。

【0124】合成例2

トルエン100部に α -シアノ- β -スチリルアクリル酸を混合し、加熱、攪拌しながら過剰の塩化チオニルを滴下して、 α -シアノ- β -スチリルアクリル酸クロライドを合成した。溶媒を減圧留去して黄色結晶を得た。これをメチルイソブチルケトン30部に溶解した後、アロピレングリコール9.6部とメチルイソブチルケトン10部の溶液へ氷冷下にゆっくりと加えたのち、脱塩酸剤としてピリジン30部をゆっくり加えてエステル化を

行った。エバポレータ減圧下にメチルイソブチルケトンの一部を留去したのち、稀塩酸で処理して得られた固体をメタノールから再結晶して(化合物B)プロピレングリコールモノ- α -シアノ- β -スチリルアクリレートを得た。

【0125】合成例3

グリシジルメタアクリレート14部、ケイ皮酸16部、トリエチルアミン5部をトルエン100部、メチルイソブチルケトン100部の混合液に溶解し、ハイドロキノ0.2部を加えて80℃で16時間攪拌加熱した。反応後、エバポレータ減圧下に低沸点化合物を留去したのち、300部の水に投入して分離したオイル状物質をエーテルで抽出し、これを無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して減圧下にエーテルを留去して、淡黄色油状物質を得た。

【0126】この油状物質22部、ラウリルメタクリレート11部、トルエン22部、メチルイソブチルケトン11部、アゾビスイソブチルニトリル0.2部を混合した溶液をトルエン22部、メチルイソブチルケトン11部の80℃攪拌混合液に1時間で滴下した。この溶液を更に80℃で6時間攪拌加熱し、その間にアゾビスイソブチルニトリル0.2部を4回に分割して追加添加した。

【0127】このようにして γ -シンナモイロキシ- β -ヒドロキシ-n-プロピルメタアクリレートとラウリ

<固形成分：塗布濃度12%>

- | | |
|--|-------|
| (1) ポリウレタン樹脂(サンブレングLQ-SZ18 : 三洋化成工業(株)製) | 75重量% |
| (2) ブロックイソシアネート(タケネート B830 : 武田薬品(株)製) | 15重量% |
| (3) エポキシ・尿素樹脂 | 10重量% |

<溶剤成分>

- (4) ジメチルホルムアミド

続いてこの上に、下記の組成を有する光二量化型感光性

<固形成分：塗布濃度15%>

- | | | |
|---------------------------------------|-----------|--------|
| (1) ポリウレタン樹脂(サンブレングLQ-210 : 三洋化成(株)製) | Tg : -40℃ | 25重量% |
| (2) 合成例1で得られた化合物A | | 70重量% |
| (3) ミヒラー氏ケトン | | 4.5重量% |
| (4) ビクトリアピュアブルーBOHナフタレンスルホン酸塩 | | 0.5重量% |

<溶剤成分>

- (5) プロピレングリコールモノメチルエーテル

続いて、この感光層の上に下記組成の縮合反応架橋性シリコーンゴム層組成物をバーコートで塗布し、115

<固形成分：8%>

- | | |
|---------------------------------------|----------|
| (1) 両末端水酸基ポリジメチルシロキサン(重合度 \sim 700) | 94.99重量% |
| (2) メチルトリアセトキシシラン | 5重量% |
| (3) ジブチル錫ジラウレート | 0.01重量% |

ルメタクリレートの共重合ポリマ溶液を得た。これをn-ヘキサン中に再沈、乾燥して共重合ポリマ粉末(C)を得た。

【0128】合成例4

グリシジルメタアクリレート25部、 α -シアノ- β -スチリルアクリル酸35部、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド1.2部をトルエン30部、エチルセロソルブ30部の混合液に添加し、85℃で18時間攪拌加熱して、 γ -(α -シアノ- β -スチリルアクリルオキシ)- β -ヒドロキシ-n-プロピルメタアクリレート溶液を得た。

【0129】この溶液に、ラウリルメタクリレート11部、トルエン30部、エチルセロソルブ30部にアゾビスイソブチルニトリル0.6部を添加し、80℃で窒素気流下、6時間重合させた。その間にアゾビスイソブチルニトリル0.3部を4回に分割添加して重合を完結させた後、N,N-ジメチルホルムアミド60部添加希釈してポリマ溶液(D)を得た。

【0130】実施例1

通常の方法で脱脂した厚さ0.3mmのアルミ板(住友軽金属(株)製)に、下記のアプライマー組成物を塗布し、200℃、2分間熱処理して5g/m²のアプライマー層を塗設した。

【0131】

組成物を120℃、1分間乾燥して3g/m²の感光層を塗設した。

【0132】

℃、2分間加熱硬化して、2g/m²のシリコーンゴム層を塗設した。

【0133】

<溶剤成分>

(4) アイソパーE

上記のようにして得られた積層板に、厚さ12ミクロンの片面マット化二軸延伸ポリプロピレンフィルムをマット化されていない面がシリコンゴム層と接するようにしてカレンダーローラーを用いてラミネートし、ボジ型の水なし平版印刷版原版を得た。

【0134】画像評価は200線/インチ1~99%の網点を有するボジフィルムと光学濃度差0.15であるグレースケール(G/S)を張込み用のポリエステルフィルム上に張込み、ヌアーク社製 FT261V UNDS ULTRA-PLUS FIIP TOP PLATEMAKER 真空露光機を用いて、30秒間真空密着したのち、30カウント露光し、ラミネートフィルムを剥離した。

【0135】その後、TWL1160K(東レ(株)製:自動現像機)を用い、液温40度のPP-F(東レ(株)製:自動現像機用前処理液)中で1分間前処理し、回転ブラシを用いて液温25度純水中にて未露光部のシリコンゴム層を剥離除去し刷版とした(処理速度100cm/分)。

【0136】耐刷性評価は、得られた印刷版をオフセット輪転印刷機[SYSTEM35W(LR-435W):小森印刷機械(株)製]に装着し、A2コート紙(62.5kg/菊)を用いて10000回転/時間の回転速度で印刷し、耐刷性は版面のシリコンゴム層の

<固形成分:塗布濃度15%>

- | | |
|--------------------------|--------|
| (1) 合成例3で得られた共重合ポリマ粉末(C) | 94重量% |
| (2) 5-ニトロアセナフテン | 5.5重量% |
| (3) クリスタルバイオレット | 0.5重量% |

光二量化型感光層の上にシリコンゴム層、保護フィルムを、実施例1と同様の方法で設け、印刷版原版を得た。実施例1と同様の方法で露光、現像し印刷刷版を得た後、実施例1と同様の方法で耐刷性テストを行った。

【0142】この実施例に用いた感光層の引張特性は、下記の通りであった。

【0143】

初期弾性率 : 30kgf/mm²

<固形成分:塗布濃度15%>

- | | |
|--|--------|
| (1) 合成例4で得られたポリマ溶液(D)をN,N-ジメチルフォルムアミドで固形成分濃度15%に調整した溶液 | 200重量% |
| (2) ポリケイ皮酸ビニル | 25重量% |
| (3) 5-ベンゾイルアセナフテン | 5重量% |
| (4) メチルイソブチルケトン | 170重量% |

上記光二量化型感光層の上にシリコンゴム層、保護フィルムを、実施例1と同様の方法で設け、印刷版原版を得た。実施例1と同様の方法で露光、現像し印刷刷版を得た後、実施例1と同様の方法で耐刷性テストを行った。

【0145】この実施例に用いた感光層の引張特性は、下記の通りであった。

損傷状況および印刷物の汚れから目視判断し、版交換が必要となる印刷枚数を指標とした。

【0137】この実施例に用いた感光層の引張特性は、下記の通りであった。

【0138】

初期弾性率 : 20kgf/mm²

破断伸度 : 70%

実施例2

実施例1において光二量化型感光層成分として、化合物Aの代わりに合成例2で得られた化合物Bを使用して、同様に印刷版原版を得た。実施例1と同様の方法で露光、現像し印刷刷版を得た後、実施例1と同様の方法で耐刷性テストを行った。

【0139】この実施例に用いた感光層の引張特性は、下記の通りであった。

【0140】

初期弾性率 : 40kgf/mm²

破断伸度 : 60%

実施例3

アルミ板上に実施例1と同様のプライマ層を設けた。続いてこの上に、下記の組成を有する光二量化型感光性組成物を120℃、1分間乾燥して3g/m²の感光層を塗設した。

【0141】

破断伸度 : 80%

実施例4

アルミ板上に実施例1と同様のプライマ層を設けた。続いてこの上に、下記の組成を有する光二量化型感光性組成物を120℃、1分間乾燥して3g/m²の感光層を塗設した。

【0144】

【0146】

初期弾性率 : 40kgf/mm²

破断伸度 : 50%

比較例1

アルミ板上に実施例1と同様のプライマ層を設けた。続いてこの上に、下記の組成を有する光二量化型感光性組成物を120℃、1分間乾燥して3g/m²の感光層を